
(19) Japanese Patent Office (JP)	(12) Publication of Patent (B2)	(11) Patent Number Patent #3,643,282 (P3643282)
(45) Issue Date April 27, 2005	(24) Publication Date: February 4, 2005	

(51) Int. Cl.⁷
C 09 D 11/10

FI
C 09 D 11/10

Number of Claims: 4 Total pages: 9

(21) Application No.: Application H11-358674
(22) Application Date: December 17, 1999
(65) Disclosure No.: Tokkai 2001-172540 (P2001-172540A)
(43) Disclosure Date: June 26, 2001
Examination Request Date: August 31, 2001

(73) Patent Owner: 000002820

Dainichiseika Color and Chemicals Mfg. Co., Ltd.
1-7-6, Nihonbashi-Bakurocho, Chuo-ku, Tokyo

(74) Agent: 100101340
Patent Attorney MARUYAMA, Hidekazu

(72) Inventor: SAKAI, Hiroyuki
c/o Dainichiseika Color and Chemicals Mfg. Co., Ltd. Kawaguchi Plant
4-3-25 Ryouke, Kawaguchi-shi, Saitama-ken

Examiner YAMADA, Yasuyuki

(56) Referenced Documents

Japanese Laid Open Patent Application H11-100538 (JP, A)
Japanese Laid Open Patent Application H11-193362 (JP, A)
Japanese Laid Open Patent Application H08-113749 (JP, A)
Japanese Laid Open Patent Application H07-026189 (JP, A)
Japanese Laid Open Patent Application H10-287035 (JP, A)
Japanese Laid Open Patent Application H06-057188 (JP, A)
Japanese Laid Open Patent Application H05-070724 (JP, A)

(58) Surveyed Field (Int. Cl.⁷, DB name)
C09D 11/10

(54) Title of Invention

Water-based Printers Ink Composition

(57). Extent of Patent Claims

What Is Claimed Is:

Claim 1

A water-based printing ink composition for styrene film, containing a resin component consisting of a water-based emulsion resin and/or an alkali neutral water-soluble resin containing an acrylic base and/or a styrene base in the composition, and a water- or alcohol-based solvent; further comprising an organic solvent in addition to said water- and alcohol-based solvent, which is compatible with said resin component and the styrene film to be printed on; said organic solvent being (1) a propylene glycol ether or ether ester-based solvent and/or (2) an ester-based solvent; and the amount of said organic solvent is 10 weight parts or higher of organic solvent with a boiling point of 100°C or lower in 100 weight parts of said resin component.

Claim 2

A water-based printing ink composition for styrene film, containing a resin component consisting of a water-based emulsion resin and/or an alkali neutral water-soluble resin containing an acrylic base and/or a styrene base in the composition, and a water- or alcohol-based solvent; further comprising an organic solvent in addition to said water- and alcohol-based solvent, which is compatible with said resin component and the styrene film to be printed on; said organic solvent being (1) a propylene glycol ether or ether ester-based solvent and/or (2) an ester-based solvent; and the amount of said organic solvent is 1 weight part or higher of organic solvent with a boiling point of 100°C or higher and less than 150°C in 100 weight parts of said resin component.

Claim 3

A water-based printing ink composition for styrene film, containing a resin component consisting of a water-based emulsion resin and/or an alkali neutral water-soluble resin containing an acrylic base and/or a styrene base in the composition, and a water- or alcohol-based solvent; further comprising an organic solvent in addition to said water- and alcohol-based solvent, which is compatible with said resin component and the styrene film to be printed on; said organic solvent being (1) a propylene glycol ether or ether ester-based solvent and/or (2) an ester-based solvent; and the amount of said organic solvent is 0.5 weight parts or higher of organic solvent with a boiling point of 150°C or higher in 100 weight parts of said resin component.

Claim 4

The water-based printing ink composition for styrene film according to any one of Claims 1 through 3, wherein printing is performed directly on untreated styrene film.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0001]

TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a water-based printing ink composition for styrene film, and in further detail relates to a water-based printing ink composition with excellent adhesion even when printing on untreated styrene film.

[0002]

BACKGROUND TECHNOLOGY

In recent years there have been environmental problems, and the like, with solvent-based printing inks, so much attention has been placed on converting to water-based printing inks for plastic films, and there has been much activity in the research and develop of water-based ink compositions. However, development of water-based ink compositions for styrene films is lagging. The reason for this may be that styrene film is usually untreated when used, so the surface of the film is inert and therefore water-based inks will not adhere.

[0003] The method of treating the surface of plastic film is usually the corona treatment method, but only a small portion of styrene film is treated in this manner.

[0004] Conventionally, solvent-based inks for styrene have normally used an acrylic resin that is soluble in a solvent blend of alcohol, alcohol and ester, or alcohol and ketone, or the like, but water-based inks have a problem with poor adhesion even when the same resin system is selected.

[0005]

PROBLEM TO BE RESOLVED BY THE INVENTION

Therefore, an object of the present invention is to provide a water-based printing ink composition for styrene film which has excellent adhesion even when the water-based printing ink is applied to a styrene film.

[0006]

MEANS FOR RESOLVING PROBLEMS

As a result of diligent investigations to resolve the above problems, the inventors have achieved the present invention. The invention according to the first claim is a water-based printing ink composition for styrene film, containing a resin component consisting of a water-based emulsion resin and/or an alkali neutral water-soluble resin containing an acrylic base and/or a styrene base in the composition, and a water- or alcohol-based solvent; further comprising an organic solvent in addition to said water- and alcohol-based solvent, which is compatible with the resin component and the styrene film to be printed on; said organic solvent being (1) a propylene glycol ether or ether ester-based solvent and/or (2) an ester-based solvent; and the amount of said organic solvent is 10 weight parts or higher of organic solvent with a boiling point of 100°C or lower in 100 weight parts of said resin component.

[0007] The invention according to Claim 2 which resolves the aforementioned problem is a water-based printing ink composition for styrene film, containing a resin component consisting of a water-based emulsion resin and/or an alkali neutral water-soluble resin containing an acrylic base and/or a styrene base in the composition, and a water- or alcohol-based solvent; further comprising an organic solvent in addition to said water- and alcohol-based solvent, which is compatible with the resin component and the styrene film to be printed on; said organic solvent being (1) a propylene glycol ether or ether ester-based solvent and/or (2) an ester-based solvent; and the amount of said organic solvent is 1 weight part or higher of organic solvent with a boiling point of 100°C or higher and less than 150°C in 100 weight parts of said resin component.

[0008] The invention according to Claim 3 which resolves the aforementioned problem is a water-based printing ink composition for styrene film, containing a resin component consisting of a water-based emulsion resin and/or an alkali neutral water-soluble resin containing an acrylic base and/or a styrene base in the composition, and a water- or alcohol-based solvent; further comprising an organic solvent in addition to said water- and alcohol-based solvent, which is compatible with the resin component and the styrene film to be printed on; said organic solvent being (1) a propylene glycol ether or ether ester-based solvent and/or (2) an ester-based solvent; and the amount of said organic solvent is 0.5 weight parts or higher of organic solvent with a boiling point of 150°C or higher in 100 weight parts of said resin component.

[0009] In the present invention, the organic solvent in the invention according to Claims 1 through 3 is preferably at least one solvent selected from (1) or (2) below.

[0010]

(1) propylene glycol ether or ether ester-based solvents

(2) ester-based solvents

[0011] Furthermore, in the present invention, the water-based printing ink composition for styrene film according to Claims 1 through 3 is preferably printed directly onto untreated styrene film.

[0012]

PREFERRED EMBODIMENTS

Preferred embodiments of the present invention are described below.

[0013] With the present invention, the resin component is a water-based emulsion resin and/or an alkali neutral water-soluble resin containing an acrylic base and/or a styrene base component.

[0014] The alkali neutral water-soluble resin containing an acrylic base and/or styrene base component can be manufactured by adding water, amine, alcohol, and antifoaming agent into a tank, mixing while gradually adding a polymer with an acid value of between 130 and 230 mg KOH/g, then heating to 60°C to 70°C and mixing to dissolve for 1 to 2 hours. Commercial products include Morcrl ML132 (solids: 32%): produced by Morton Thiokol Inc., and Johncrl 61J (solids: 31%): produced by Johnson Polymer Corp., or the like.

[0015] The water-based emulsion resin containing acrylic base and/or styrene base can be manufactured by adding water and a reaction initiator to a reaction tank mixing while dripping a blend of monomer for polymerizing and emulsifying agent, and then polymerizing at conditions of polymerization temperature: 70°C to 90°C, drip time: 2 to 5 hours, and curing time after final drip: 2 to 4 hours.

[0016] Commercial products include Ruciden 361 (solids: 50%): produced by Morton Thiokol, Inc. and Johncrl 7001 (solids: 42.5%) produced by Johnson Polymer Corp., or the like.

[0017] The aforementioned alkali neutral water-soluble resin and the water-based emulsion resin may be used independently or mixed together.

[0018] The organic solvent used in the present invention is an organic solvent (hereinafter referred to as compatible solvent) with excellent compatibility with the styrene film to be printed on and to the resin component, and this compatible solvent is preferably at least one type of sol-

vent selected from (1) propylene glycol ether and ether ester-based solvents, and (2) ester-based solvents.

[Translators note: 0019 is omitted in source]

[0020] The polyethylene glycol ether and ether ester-based solvent may be propylene glycol methyl ether (boiling point 120°C), dipropylene glycol methyl ether (boiling point 190°C) tripropylene glycol methyl ether (boiling point 242°C), propylene glycol n-propyl ether (boiling point 150°C) dipropylene glycol n-propyl ether (boiling point 212°C), tripropylene glycol n-propyl ether (boiling point 274°C), propylene glycol n-butyl ether (boiling point 170°C), propylene glycol iso-butyl ether (boiling point 157°C), dipropylene glycol n-butyl ether (boiling point 229°C), tripropylene glycol n-butyl ether (boiling point 274°C), propylene glycol phenyl ether (boiling point 243°C), dipropylene glycol dimethyl ether (boiling point 175°C), propylene glycol phenyl ether (boiling point 243°C), or the like.

[0022] The ester-based solvent may be methyl acetate (boiling point 57°C), ethyl acetate (boiling point 77°C), propyl acetate (boiling point 102°C), iso-propyl acetate (boiling point 88°C), butyl acetate (boiling point 126°C), iso-butyl acetate (boiling point 117°C), sec-butyl acetate (boiling point 112°C), amyl acetate (boiling point 146°C), methylamyl acetate (146°C), 2-ethylhexyl acetate (boiling point 199°C), ethylene glycol ether methyl acetate (boiling point 145°C), ethylene glycol ether methyl acetate (boiling point 145°C), ethylene glycol ether ethyl acetate (boiling point 156°C), ethylene glycol ether n-butyl acetate (boiling point 188°C), diethylene glycol ether ethyl acetate (boiling point 217°C), diethylene glycol ether n-butyl acetate (boiling point 245°C), ethylene glycol diacetate (boiling point 191°C), iso-butyl-iso-butyrate (boiling point 147°C), ethyl lactate (boiling point 154°C), butyl lactate (boiling point 188°C), 3-methyl-3-methoxybutyl acetate (boiling point 188°C), propylene glycol methyl ether acetate (boiling point 146°C), propylene glycol diacetate (boiling point 190°C), and propylene methyl ether methyl acetate (boiling point 188°C), and the like.

[0023] With the present invention, the amount of the aforementioned compatible solvent may be one of the following three aspects. The first aspect is 10 weight parts or more of an organic solvent with a boiling point below 100°C in 100 weight parts of the resin component, the second aspect is 1 weight part or more of an organic solvent with a boiling point of 100°C or higher and less than 150°C in 100 weight parts of the resin component, and the third aspect is 0.5 weight parts or higher of an organic solvent with a boiling point of 150°C or higher in 100 weight parts of the resin component.

[0024] Note, in the present invention, “in 100 weight parts of the resin component” means a total of 100 weight parts if water or other components are included in addition to the resin component.

[0025] The organic solvent with a boiling point below 100°C, or a boiling point of 100°C or higher and less than 150°C, or a boiling point of 150°C or higher may be selected from one of the aforementioned solvents, but a combination of two or more solvents may also be used. If two or more solvents are used together, the boiling point of the organic solvent refers to the boiling point of the organic solvent blend.

[0026] The upper limit for the amount of the compatible solvent takes into account the increase in the effect and the additional cost, and is 40 weight parts or less in 100 weight parts of the resin component for the organic solvent with a boiling point of less than 100°C, 20 weight parts or less in 100 weight parts of the resin component for the organic solvent with a boiling point of 100°C or higher and less than 150°C, and 10 weight parts or less in 100 weight parts of the resin component for the organic solvent with a boiling point of 150°C or higher.

[0027] With the present invention, the effect of the compatible solvent is greatly affected by the boiling point of the solvent. During the process of evaporation of the compatible solvent, if the evaporation is faster than the water and alcohol which are normally used as the solvent for water-based inks, the concentration of the compatible solvent can easily drop at the time the ink film is formed on the styrene film, so the compatibility with the styrene film will be poor and the addition of more organic solvent will be necessary. Conversely, if the evaporation rate is too slow,

the concentration of compatible solvent will be too high at the time the ink film is formed, so smaller quantities can be effective.

[0028] The water-based printing ink composition of the present invention may also contain water- and alcohol-based solvents along with the aforementioned solvents, and furthermore may also include colorants, anti-foaming agents, waxes, fatty acid amides, lubricants, pigment dispersions, rust inhibitor, preservatives, and rheology adjusting agents.

[0029] The colorant may be a dye, inorganic pigment, organic pigment, or an extender pigment generally used in printing inks and paints, or the like.

[0030] Dyes which may be used include azo dyes, anthraquinone dyes, indigo dyes, phthalocyanine dyes, carbonyl dyes, quinoneimine dyes, methine dyes, quinoline dyes, nitro dyes and other various types of dyes. Furthermore, inorganic pigments which may be used include titanium oxide, bengara, antimony red, cadmium red, cadmium yellow, cobalt blue, Berlin blue, ultramarine blue, carbon black, and graphite, or the like. The organic pigment may be soluble azo pigments, insoluble azo pigments, azo lake pigments, condensed azo pigments, copper phthalocyanine pigments, and condensed polycyclic pigments, or the like. Furthermore, the extender pigments which may be used include calcium carbonate, kaolin, clay, barium sulfate, aluminum hydroxide, and talc, or the like.

[0031] When manufacturing a water-based ink using the water-based printing ink composition of the present invention, a vertical sand mill, vertical steel mill, or lateral steel mill may be used as the dispersing device. A mixer may be used as a method for dissolving and agitating.

[0032] The water-based printing ink composition of the present invention may be used when printing directly onto styrene film, but is preferably used by printing directly on untreated styrene film.

[0033]

PREFERRED EMBODIMENTS

Preferred embodiments of the present invention will be described below, but the present invention is not restricted to these embodiments.

[0034]

Embodiment 1

1 Manufacturing styrene acrylic emulsion A

Styrene acrylic emulsion A was manufactured by adding water and reaction initiator to a reaction tank and while mixing, adding a blend of monomer for polymerizing and emulsifying agent by drip under the following conditions.

[0035]

Polymerization temperature: 70°C to 90°C

Drip time: 2 to 5 hours

Cure time after dripping complete: 2 to 4 hours

The styrene acrylic emulsion A had the following properties.

[0036]

solid content: 49% by weight

water content 51% by weight

pH 8.0 to 8.5

Acid value 40 mg KOH/g

Glass transition temperature (T_g) 44°C

Minimum film forming temperature (MFT) 45°C

[0037] Water-based ink with the compositions shown in Table 1 were obtained using the aforementioned styrene acrylic emulsion A.

[0038] The aforementioned water-based ink compositions were applied to a styrene film using a No. 5 bar coater and then dried to obtain a printed styrene film.

[0039] The styrene film used was a uniaxially oriented untreated film commonly used for shrink wrap. The drying temperature was 50°C.

[0040] The adhesion was evaluated to the following criteria by applying adhesive tape (Nichiban brand cellophane tape) to the print surface of the printed styrene film and peeling at 90°.

[0041]

Evaluation Criteria

X: 100% of the ink film was peeled from the styrene film

Δ: 50% of the ink film was peeled from the styrene film

O: 10% of the ink film was peeled from the styrene film

⊙: no peeling of the ink film from the styrene film was observed

[0042]

Evaluation Results

The results of the above evaluation are shown in Table 1.

[0043]

Table 1

Units: weight parts

styrene acrylic emulsion A	100.0	100.0	100.0	100.0
dipropylene glycol methyl ether (boiling point 190°C)	0.0	0.3	1.0	2.0
water	10.0	10.0	10.0	10.0
isopropyl alcohol	20.0	20.0	20.0	20.0
adhesion to styrene film	X	X	O	⊙

[0047]

Embodiment 2

Pigment was dispersed in a composition of titanium oxide (rutile, alumina silica treated), styrene acrylic emulsion A, and water as shown in the following Table 3 using a paint shaker. The dispersion conditions were as shown below.

Dispersion Conditions

Dispersion media: glass beads 2 mm diameter

Bulk ratio of dispersion media: 40%

Bulk ratio of dispersion liquid: 30%

Dispersion time: 30 minutes

[0048] Next, compatible solvent, water, and isopropyl alcohol were blended as shown in Table 3, to obtain a printing ink composition which was applied to the styrene film used in Embodiment 1 and dried to obtain a printed styrene film.

[0049] The adhesion of this printed styrene film was then evaluated by the same method as Embodiment 1. The results are shown in Table 3.

[0050]

Table 3

Effect of compatible solvent propylene glycol methyl ether acetate

Units: weight parts

(1) titanium oxide	40.0	40.0	40.0	40.0
(2) styrene acrylic emulsion A	40.0	40.0	40.0	40.0
(3) water	20.0	20.0	20.0	20.0
(4) propylene glycol methyl ether acetate (boiling point 146°C)	0.0	0.8	2.0	5.0
(5) water	10.0	10.0	10.0	10.0
(6) isopropyl alcohol	40.0	39.2	38.0	35.0
adhesion to styrene film	X	X	O	◎

[0051]

Embodiment 3

Manufacturing an Ammonia Neutralized Aqueous Solution of Styrene Acrylic Resin

Water, amine, alcohol, and antifoaming agent were added to a tank and a polymer with an acid value of between 130 and 230 mg KOH/g was gradually added while mixing, and then the solution was heated to 60°C to 70°C and mixed for one to two hours to produce an ammonia neutralized aqueous solution of styrene acrylic resin.

[0052] The ammonia neutralized aqueous solution of styrene acrylic resin thus obtained had the following properties.

[0053]

Neutralized Aqueous Solution of Styrene Acrylic Resin

solid content: 32% by weight
viscosity: Approximately 1000 mPa-s (at 25°C)
pH: approximately 8.6
Average molecular weight: Approximately 6500
Acid value 205 mg KOH/g
Tg: 93°C

[0054] An ink with the composition shown in Table 4 was prepared and applied to the styrene film used in Embodiment 1 and dried to obtain a printed styrene film.

[0055] The adhesion of this printed styrene film was then evaluated by the same method as Embodiment 1. The results are shown in Table 4.

[0056]

Table 4

Effect of Compatible Solvent Ethyl Cellosolve Acetate

Units: weight parts

neutralized aqueous solution of styrene acrylic	100.0	100.0	100.0	100.0
water	20.0	20.0	20.0	20.0
isopropyl alcohol	30.0	32.0	28.0	25.0
Ethyl Cellosolve Acetate (boiling point 156°C)	0.0	0.3	2.0	5.0
adhesion to styrene film	X	X	O	◎

Note: Ethyl Cellosolve acetate is also known as ethylethylene glycol ether acetate.

[0057]

Embodiment 4

A pigment was disbursed in a composition consisting of titanium oxide (rutile, alumina, and silica treated), the neutralized aqueous solution of styrene acrylic resin used in Embodiment 3, and water by the same manner as Embodiment 2.

[0058] Next, water, isopropyl alcohol, and compatible solvent were blended as shown in Table 5 to obtain a printing ink composition which was applied to the styrene film used in Embodiment 1 and dried to obtain a printed styrene film.

[0059] The adhesion of this printed styrene film was then evaluated by the same method as Embodiment 1. The results are shown in Table 5.

[0060]

Table 5

Effect of Compatible Solvent 3-methyl-3-methoxybutyl acetate

Units: weight parts

(1) titanium oxide	30.0	30.0	30.0	30.0
(2) neutralized aqueous solution of styrene acrylic resin	45.0	45.0	45.0	45.0
(3) water	25.0	25.0	25.0	25.0
(4) water	20.0	20.0	20.0	20.0
(5) isopropyl alcohol	30.0	10.0	28.0	25.0
(6) 3-methyl-3-methoxybutyl acetate (boiling point 188°C)	0.0	0.8	2.0	5.0
adhesion to styrene film	X	X	O	◎

[0061]

EFFECT OF THE INVENTION

As shown above, a water-based printing ink composition for styrene which has excellent adhesion even when the water-based printing ink is applied to a styrene film can be provided by the present invention.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3643282号

(P3643282)

(45) 発行日 平成17年4月27日(2005.4.27)

(24) 登録日 平成17年2月4日(2005.2.4)

(51) Int. Cl.⁷

C09D 11/10

F I

C09D 11/10

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-358674	(73) 特許権者	000002820
(22) 出願日	平成11年12月17日(1999.12.17)		大日精化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2001-172540(P2001-172540A)		東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(43) 公開日	平成13年6月26日(2001.6.26)	(74) 代理人	100101340
審査請求日	平成13年8月31日(2001.8.31)		弁理士 丸山 英一
		(72) 発明者	酒井 繁一
			埼玉県川口市領家4-3-25 大日精化
			工業株式会社川口製造事業所内
		審査官	山田 泰之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性印刷インキ組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル基及び又はスチレン基を成分に含むアルカリ中和水溶性樹脂及び又は水系エマルジョン樹脂からなる樹脂成分と、水及びアルコール系溶剤を含有する水性印刷インキ組成物において、

前記水及びアルコール系溶剤とは別に、印刷されるスチレンフィルム及び前記樹脂成分に相溶性を有する有機溶媒を含有し、該有機溶媒が(1)プロピレングリコールエーテル及びエーテル・エステル系溶剤及び又は(2)エステル系溶剤であり、該有機溶媒の含有量が沸点100℃未満の有機溶媒を前記樹脂成分100重量部に対して10重量部以上であることを特徴とするスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物。

10

【請求項2】

アクリル基及び又はスチレン基を成分に含むアルカリ中和水溶性樹脂及び又は水系エマルジョン樹脂からなる樹脂成分と、水及びアルコール系溶剤を含有する水性印刷インキ組成物において、

前記水及びアルコール系溶剤とは別に、印刷されるスチレンフィルム及び前記樹脂成分に相溶性を有する有機溶媒を含有し、該有機溶媒が(1)プロピレングリコールエーテル及びエーテル・エステル系溶剤及び又は(2)エステル系溶剤であり、該有機溶媒の含有量が沸点100℃以上150℃未満の有機溶媒を前記樹脂成分100重量部に対して1重量部以上であることを特徴とするスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物。

【請求項3】

20

アクリル基及び又はスチレン基を成分に含むアルカリ中和水溶性樹脂及び又は水系エマルジョン樹脂からなる樹脂成分と、水及びアルコール系溶剤を含有する水性印刷インキ組成物において、

前記水及びアルコール系溶剤とは別に、印刷されるスチレンフィルム及び前記樹脂成分に相溶性を有する有機溶媒を含有し、該有機溶媒が（１）プロピレングリコールエーテル及びエーテル・エステル系溶剤及び又は（２）エステル系溶剤であり、該有機溶媒の含有量が沸点１５０℃以上の有機溶媒を前記樹脂成分１００重量部に対して０．５重量部以上であることを特徴とするスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物。

【請求項４】

未処理のスチレンフィルムに直接印刷されることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物。 10

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スチレンフィルム用水性印刷インキ組成物に関し、詳しくは未処理のスチレンフィルムに印刷しても接着性に優れる水性印刷インキ組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、溶剤系印刷インキは公害上等の問題があるために、プラスチックフィルム用の印刷インキの水性化は大いに注目され、水性インキ組成物の開発研究が活発になされている。しかし、その中でもスチレンフィルム用の水性インキ組成物の開発は遅れている理由として、スチレンフィルムが未処理で使用されることが多く、フィルム表面が不活性であることから水性インキの接着性が得られないことが挙げられる。 20

【０００３】

プラスチックフィルム表面の処理方法は通常コロナ処理方法であるが、この処理が行われているスチレンフィルムは一部分にすぎない。

【０００４】

従来、溶剤系のスチレン用インキはアルコールまたはアルコール・エステル、アルコール・ケトン等の混合溶剤に可溶なアクリル樹脂が通常使用されるが、水性インキにおいては同様な樹脂系を選択しても接着性が得られない問題がある。 30

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、水性印刷インキをスチレンフィルムに適用しても接着性に優れるスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物を提供することを課題とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本発明に至ったものであり、請求項１に記載の発明は、アクリル基及び又はスチレン基を成分に含むアルカリ中和水溶性樹脂及び又は水系エマルジョン樹脂からなる樹脂成分と、水及びアルコール系溶剤を含有する水性印刷インキ組成物において、

前記水及びアルコール系溶剤とは別に、印刷されるスチレンフィルム及び前記樹脂成分に相溶性を有する有機溶媒を含有し、該有機溶媒が（１）プロピレングリコールエーテル及びエーテル・エステル系溶剤及び又は（２）エステル系溶剤であり、該有機溶媒の含有量が沸点１００℃未満の有機溶媒を前記樹脂成分１００重量部に対して１０重量部以上であることを特徴とするスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物である。

【０００７】

上記課題を解決する請求項２に記載の発明は、アクリル基及び又はスチレン基を成分に含むアルカリ中和水溶性樹脂及び又は水系エマルジョン樹脂からなる樹脂成分と、水及びアルコール系溶剤を含有する水性印刷インキ組成物において、

前記水及びアルコール系溶剤とは別に、印刷されるスチレンフィルム及び前記樹脂成分 50

に相溶性を有する有機溶媒を含有し、該有機溶媒が（１）プロピレングリコールエーテル及びエーテル・エステル系溶剤及び又は（２）エステル系溶剤であり、該有機溶媒の含有量が沸点１００℃以上１５０℃未満の有機溶媒を前記樹脂成分１００重量部に対して１重量部以上であることを特徴とするスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物である。

【０００８】

上記課題を解決する請求項３に記載の発明は、アクリル基及び又はスチレン基を成分に含むアルカリ中和水溶性樹脂及び又は水系エマルジョン樹脂からなる樹脂成分と、水及びアルコール系溶剤を含有する水性印刷インキ組成物において、

前記水及びアルコール系溶剤とは別に、印刷されるスチレンフィルム及び前記樹脂成分に相溶性を有する有機溶媒を含有し、該有機溶媒が（１）プロピレングリコールエーテル及びエーテル・エステル系溶剤及び又は（２）エステル系溶剤であり、該有機溶媒の含有量が沸点１５０℃以上の有機溶媒を前記樹脂成分１００重量部に対して０．５重量部以上であることを特徴とするスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物である。

10

【０００９】

本発明においては、上記請求項１～３に記載の発明において、有機溶媒が下記（１）～（２）から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

【００１０】

（１）プロピレングリコールエーテル及びエーテル・エステル系溶剤

（２）エステル系溶剤

【００１１】

また本発明においては、上記請求項１～３に記載のスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物が、未処理のスチレンフィルムに直接印刷されることが好ましい態様である。

20

【００１２】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

【００１３】

本発明において、樹脂成分としては、アクリル基及び又はスチレン基を成分に含むアルカリ中和水溶性樹脂及び又は水系エマルジョン樹脂からなる樹脂成分が用いられる。

【００１４】

アクリル基及び又はスチレン基を成分に含むアルカリ中和水溶性樹脂は、釜に水、アミン、アルコール、消泡剤を仕込み、酸価１３０～２３０mgKOH/gのポリマーを攪拌しながら、少しづつ添加し、その後６０～７０℃まで加温し、１～２時間攪拌溶解を行うことによって製造できる。市販品としては、モアクリルML132(固形分３２％)：Morton Thiokol, Inc.製、ジョンクリル６１J(固形分３１％)：ジョンソンポリマー社製等が挙げられる。

30

【００１５】

アクリル基及び又はスチレン基を成分に含む水系エマルジョン樹脂は、反応釜に水、反応開始剤を加え攪拌しながら、重合用モノマー、乳化剤の混合物を滴下し重合を、重合温度：７０～９０℃、滴下時間：２～５時間、滴下終了後の熟成時間：２～４時間の条件の下で行うことによって製造できる。

【００１６】

市販品としては、ルシデン３６１（固形分５０％）：Morton Thiokol, Inc.製、ジョンクリル７００１（固形分４２．５％）：ジョンソンポリマー社製などが挙げられる。

40

【００１７】

上記のアルカリ中和水溶性樹脂と水系エマルジョン樹脂は単独で使用しても混合して使用してもよい。

【００１８】

本発明において用いられる有機溶剤は、印刷されるスチレンフィルム及び前記樹脂成分に優れた相溶性を有する有機溶媒（以下、親溶媒ともいう）であり、かかる親溶媒としては、（１）プロピレングリコールエーテル及びエーテル・エステル系溶剤、（２）エステル系溶剤から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

50

【0020】

プロピレングリコールエーテル及びエーテル・エステル系溶剤としては、プロピレングリコールメチルエーテル（沸点120℃）、ジプロピレングリコールメチルエーテル（沸点190℃）、トリプロピレングリコールメチルエーテル（沸点242℃）、プロピレングリコールn-プロピルエーテル（沸点150℃）、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル（沸点212℃）、トリプロピレングリコールn-プロピルエーテル（沸点274℃）、プロピレングリコールn-ブチルエーテル（沸点170℃）、プロピレングリコール-i s o-ブチルエーテル（沸点157℃）、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル（沸点229℃）、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル（沸点274℃）、プロピレングリコールフェニルエーテル（沸点243℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点175℃）、プロピレングリコールフェニルエーテル（沸点243℃）等が挙げられる。

10

【0022】

エステル系溶剤としては、メチルアセテート（沸点57℃）、エチルアセテート（沸点77℃）、プロピルアセテート（沸点102℃）、i s o-プロピルアセテート（沸点88℃）、ブチルアセテート（沸点126℃）、i s o-ブチルアセテート（沸点117℃）、s e c-ブチルアセテート（沸点112℃）、アミルアセテート（沸点146℃）、メチルアミルアセテート（沸点146℃）、2-エチルヘキシルアセテート（沸点199℃）、エチレングリコールエーテルメチルアセテート（沸点145℃）、エチレングリコールエーテルメチルアセテート（沸点145℃）、エチレングリコールエーテルエチルアセテート（沸点156℃）、エチレングリコールエーテルn-ブチルアセテート（沸点188℃）、ジエチレングリコールエーテルエチルアセテート（沸点217℃）、ジエチレングリコールエーテルn-ブチルアセテート（沸点245℃）、エチレングリコールジアセテート（沸点191℃）、i s o-ブチル-i s o-ブチレート（沸点147℃）、エチルラクテート（沸点154℃）、ブチルラクテート（沸点188℃）、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート（沸点188℃）、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（沸点146℃）、プロピレングリコールジアセテート（沸点190℃）、プロピレンメチルエーテルメチルアセテート（沸点188℃）等が挙げられる。

20

【0023】

本発明において、上記の親溶媒の含有量は以下の3つの態様が挙げられる。第1は沸点100℃未満の有機溶媒を前記樹脂成分100重量部に対して10重量部以上である態様であり、第2は沸点100℃以上150℃未満の有機溶媒を前記樹脂成分100重量部に対して1重量部以上である態様、第3は沸点150℃以上の有機溶媒を前記樹脂成分100重量部に対して0.5重量部以上である態様である。

30

【0024】

なお本発明において、「前記樹脂成分100重量部に対して」という意味は、樹脂成分以外に水やその他の成分を含む場合は、それらの合計重量100重量部に対してという意味である。

【0025】

沸点100℃未満、沸点100℃以上150℃未満あるいは沸点150℃以上の有機溶媒は上記親溶媒の中から1種を選択使用してもよいが、2種以上を組み合わせることもできる。2種以上を組み合わせる場合、有機溶媒の沸点というのは混合した有機溶媒の沸点を意味する。

40

【0026】

親溶媒の含有量の上限は、効果の上昇とコスト高を考量して、沸点100℃未満の有機溶媒は前記樹脂成分100重量部に対して40重量部以下であり、沸点100℃以上150℃未満の有機溶媒は前記樹脂成分100重量部に対して20重量部以下であり、沸点150℃以上の有機溶媒は前記樹脂成分100重量部に対して10重量部以下である。

【0027】

本発明において、親溶媒の効果は溶媒の沸点に大きく左右される。親溶媒が揮発する過程

50

で、通常使用される水性インキ用溶媒である水及びアルコール類より速く揮発する場合はインキ皮膜がスチレンフィルム上で形成される時点での親溶媒の濃度が低くなり易く、スチレンフィルムへの相溶性が弱くなる為に多くの有機溶媒添加量を必要とする。逆に揮発速度が遅い場合には、インキ皮膜形成時点で親溶媒の濃度が高くなる為に少量で効果が得られる。

【0028】

本発明の水性印刷インキ組成物には、上記溶媒と共に水及びアルコール系溶剤が含まれ、その他、着色剤、消泡剤、ワックス類、脂肪酸アミド類、潤滑剤、顔料分散剤、防錆剤、防腐剤、レオロジー調整剤を含むことができる。

【0029】

着色剤としては、一般に印刷インキ、塗料などで使用されている染料、無機顔料、有機顔料および体質顔料が使用できる。

【0030】

使用可能な染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、フタロシアニン染料、カルボニル染料、キノンイミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料などの各種染料を挙げることができる。また、使用可能な無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛などを挙げることができ、有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等を挙げることができる。さらに使用可能な体質顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、クレイ、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルクなどを挙げることができる。

【0031】

本発明の水性印刷インキ組成物を用いて水性インキを製造するには、分散機として縦型サンドミル、縦型スチールミル、横型スチールミルを使用することができる。溶解、攪拌する方法としてミキサーがある。

【0032】

本発明の水性印刷インキ組成物は、スチレンフィルムに直接印刷する際に用いられるものであるが、好ましくは未処理のスチレンフィルムに直接印刷されることが好ましい。

【0033】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、かかる実施例によって本発明が限定されるものではない。

【0034】

実施例1

▲1▼スチレン・アクリルエマルジョン-Aの製造

反応釜に水、反応開始剤を加え攪拌しながら、重合用モノマー、乳化剤の混合物を滴下し重合を以下の条件の下で行うことによって製造した。

【0035】

重合温度：70～90℃

滴下時間：2～5時間

滴下終了後の熟成時間：2～4時間

得られたスチレン・アクリルエマルジョン-Aは以下の特性を有していた。

【0036】

固形分	49重量%
水	51重量%
pH	8.0～8.5
酸価	40mgKOH/g
ガラス転移点(T _g)	44℃
最低造膜温度(MFT)	45℃

【0037】

上記のスチレン・アクリルエマルジョン-Aを使用し、表1に示す組成の水性インキ組成物を得た。

【0038】

上記の水性インキ組成物を、スチレンフィルムにバーコーターNo5を用いて塗布乾燥して、印刷されたスチレンフィルムを得た。

【0039】

スチレンフィルムとしては、シュリンクラベルに通常、使用されている一軸延伸未処理フィルムを用いた。乾燥温度は50℃とした。

【0040】

印刷されたスチレンフィルムの印刷面に、粘着テープ（ニチバン社製セロテープ）を貼り付け、90度剥離を行い、接着性を以下の基準で評価した。

【0041】

（評価基準）

×：インキの塗布皮膜が100％スチレンフィルムより剥離する

△：インキの塗布皮膜が50％スチレンフィルムより剥離する

○：インキの塗布皮膜が10％スチレンフィルムより剥離する

◎：スチレンフィルムよりのインキの塗布皮膜剥離が見られない

【0042】

（評価結果）

以上の評価結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

単位：重量部

スチレン・アクリルエマルジョン-A	100.0	100.0	100.0	100.0
ジプロピレングリコールメチルエーテル (沸点190℃)	0.0	0.3	1.0	2.0
水	10.0	10.0	10.0	10.0
イソプロピルアルコール	20.0	20.0	20.0	20.0
スチレンフィルムへの接着性	×	×	○	◎

【0047】

実施例2

下記表3に示すような酸化チタン（ルチル型、アルミナ・シリカ処理）、スチレン・アクリルエマルジョン-A及び水からなる組成物をペイントシェイカーを使用して顔料の分散を行った。分散条件は以下の通りである。

（分散条件）

分散メディア：ガラスビーズ2mmφ

分散メディアの容積率：40％

分散液の容積率：30％

分散時間：30分間

【0048】

次いで、その後、表3に示す親溶剤、水、イソプロピルアルコールを混合して、印刷インキ組成物を得、実施例1で用いたスチレンフィルムに塗布を行い、乾燥し、印刷されたスチレンフィルムを得た。

【0049】

次いで、印刷されたスチレンフィルムについて実施例 1 と同様の方法で接着性について評価した。その結果を表 3 に示す。

【0050】

【表 3】

(親溶剤プロピレングリコールメチルエーテルアセテートの効果)

単位：重量部

①酸化チタン	40.0	40.0	40.00	40.0
②スチレン・アクリルエマルジョン-A	40.0	40.0	40.0	40.0
③水	20.0	20.0	20.0	20.0
④プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (沸点 146℃)	0.0	0.8	2.0	5.0
⑤水	10.0	10.0	10.0	10.0
⑥イソプロピルアルコール	40.0	39.2	38.0	35.0
スチレンフィルムへの接着性	×	×	○	◎

10

【0051】

20

実施例 3

(スチレン・アクリル樹脂のアンモニア中和溶解水溶液の製造)

釜に水、アミン、アルコール、消泡剤を仕込み、酸価 130～230 mgKOH/g のポリマーを攪拌しながら、少しずつ添加し、その後 60～70℃まで加温し、1～2 時間攪拌溶解を行うことによってスチレン・アクリル樹脂のアンモニア中和溶解水溶液を製造した。

【0052】

得られたスチレン・アクリル樹脂のアンモニア中和溶解水溶液は以下の特性を有していた。

【0053】

(スチレン・アクリル樹脂の中和溶解水溶液)

30

固形分 32 %
 粘度 約 1000 mPa・s(25℃)
 pH 約 8.6
 平均分子量 約 6500
 酸価 205 mgKOH/g
 Tg 93℃

【0054】

表 4 に示す組成のインキ組成物を作成し、実施例 1 で用いたスチレンフィルムに塗布を行い、乾燥し、印刷されたスチレンフィルムを得た。

【0055】

40

次いで、印刷されたスチレンフィルムについて実施例 1 と同様の方法で接着性について評価した。その結果を表 4 に示す。

【0056】

【表 4】

(親溶剤エチルセロソルブアセテートの効果)

単位：重量部

スチレン・アクリル樹脂の中和溶解 水溶液	100.0	100.0	100.0	100.0
水	20.0	20.0	20.0	20.0
イソプロピルアルコール	30.0	32.0	28.0	25.0
エチルセロソルブアセテート (沸点156℃)	0.0	0.3	2.0	5.0
スチレンフィルムへの接着性	×	×	○	◎

10

註：エチルセロソルブアセテートはエチルエチレングリコールエーテルアセテートと同一化合物である。

【0057】

実施例 4

下記表5に示すような酸化チタン（ルチル型、アルミナ・シリカ処理）、実施例3で使用するスチレン・アクリル樹脂の中和溶解水溶液及び水からなる組成物を実施例2と同様にして顔料の分散を行った。

【0058】

20

次いで、その後、表5に示す水、イソプロピルアルコール及び親溶剤を混合して、印刷インキ組成物を得、実施例1で用いたスチレンフィルムに塗布を行い、乾燥し、印刷されたスチレンフィルムを得た。

【0059】

次いで、印刷されたスチレンフィルムについて実施例1と同様の方法で接着性について評価した。その結果を表5に示す。

【0060】

【表5】

(親溶剤3-メチルー3-メトキシブチルアセテートの効果)

単位：重量部

30

①酸化チタン	30.0	30.0	30.0	30.0
②スチレン・アクリル樹脂の中和溶解 水溶液	45.0	45.0	45.0	45.0
③水	25.0	25.0	25.0	25.0
④水	20.0	20.0	20.0	20.0
⑤イソプロピルアルコール	30.0	10.0	28.0	25.0
⑥3-メチルー3-メトキシブチルアセ テート (沸点188℃)	0.0	0.8	2.0	5.0
スチレンフィルムへの接着性	×	×	○	◎

40

【0061】

【発明の効果】

以上の如く、本発明によれば、水性印刷インキをスチレンフィルムに適用しても接着性に優れるスチレンフィルム用水性印刷インキ組成物を提供することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-100538 (JP, A)
特開平11-193362 (JP, A)
特開平08-113749 (JP, A)
特開平07-026189 (JP, A)
特開平10-287035 (JP, A)
特開平06-057188 (JP, A)
特開平05-070724 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C09D 11/10